



(19)
Bundesrepublik Deutschland
Deutsches Patent- und Markenamt

(10) **DE 600 06 818 T2 2004.08.12**

(12)

Übersetzung der europäischen Patentschrift

(97) **EP 1 192 681 B1**

(21) Deutsches Aktenzeichen: **600 06 818.8**

(86) PCT-Aktenzeichen: **PCT/GB00/02305**

(96) Europäisches Aktenzeichen: **00 938 918.0**

(87) PCT-Veröffentlichungs-Nr.: **WO 00/79628**

(86) PCT-Anmeldetag: **14.06.2000**

(87) Veröffentlichungstag
der PCT-Anmeldung: **28.12.2000**

(97) Erstveröffentlichung durch das EPA: **03.04.2002**

(97) Veröffentlichungstag
der Patenterteilung beim EPA: **26.11.2003**

(47) Veröffentlichungstag im Patentblatt: **12.08.2004**

(51) Int Cl.7: **H01M 8/10**
H01M 4/86

(30) Unionspriorität:
9914023 17.06.1999 GB

(73) Patentinhaber:
Johnson Matthey plc, London, GB

(74) Vertreter:
Spott & Weinmiller, 80336 München

(84) Benannte Vertragsstaaten:
DE, FR, GB, IT, NL, SE

(72) Erfinder:
**BALL, Caroline, Sarah, Henley on Thames, Oxon
RG9 1LP, GB; COOPER, Joy, Susan, Reading RG1
5LZ, GB; HARDS, Alan, Graham, Tokers Green,
Reading RG4 9EB, GB; HOOGERS, Gregor, P.O.
Box 1380, D-55761 Birkenfeld, DE; THOMPSETT,
David, Caversham, Reading RG4 7BQ, GB**

(54) Bezeichnung: **GASDIFFUSIONSSUBSTRAT UND ELEKTRODE**

Anmerkung: Innerhalb von neun Monaten nach der Bekanntmachung des Hinweises auf die Erteilung des europäischen Patents kann jedermann beim Europäischen Patentamt gegen das erteilte europäische Patent Einspruch einlegen. Der Einspruch ist schriftlich einzureichen und zu begründen. Er gilt erst als eingelegt, wenn die Einspruchsgebühr entrichtet worden ist (Art. 99 (1) Europäisches Patentübereinkommen).

Die Übersetzung ist gemäß Artikel II § 3 Abs. 1 IntPatÜG 1991 vom Patentinhaber eingereicht worden. Sie wurde vom Deutschen Patent- und Markenamt inhaltlich nicht geprüft.

Beschreibung

[0001] Die vorliegende Erfindung bezieht sich auf ein verbessertes, elektrisch leitendes Gasdiffusions-Substrat und auf eine Elektrode, die dieses Substrat umfasst, die geeignet ist für die Verwendung insbesondere in Protonenaustauschmembran-Brennstoffzellen. Die Erfindung bezieht sich ferner auf eine Membran-Elektroden-Anordnung und auf eine Brennstoffzelle, die das Substrat oder die Elektrode umfassen.

[0002] Elektrochemische Zellen umfassen in ihrem Grundaufbau stets einen festen oder flüssigen Elektrolyten und zwei Elektroden, die Anode und die Kathode, an der die gewünschten elektrochemischen Reaktionen ablaufen. Eine Brennstoffzelle ist eine Energieumwandlungs-Vorrichtung, die auf wirksame Weise die gespeicherte Energie ihres Brennstoffs in elektrische Energie umwandelt durch Kombinieren von Wasserstoff das als Gas gespeichert ist, oder Methanol, das als Flüssigkeit oder Gas gespeichert ist, mit Sauerstoff zur Erzeugung von elektrischer Energie. Der Wasserstoff oder das Methanol wird an der Anode oxidiert und der Sauerstoff wird an der Kathode reduziert. In diesen Fällen müssen gasförmige Reaktanten und/oder Produkte in die Zellelektroden-Strukturen hineindiffundieren und/oder aus diesen herausdiffundieren. Die Elektroden haben daher einen spezifischen Aufbau, um porös zu sein für die Gasdiffusion, um den Kontakt zwischen den Reaktanten und den Reaktionsstellen in der Elektrode zu optimieren, und die Reaktionsgeschwindigkeit zu maximieren. Es ist ein Elektrolyt erforderlich, der mit beiden Elektroden in Kontakt steht und alkalisch oder sauer, flüssig oder fest sein kann. In einer Feststoff-Polymer-Brennstoffzelle (SPFC), auch bekannt als Protonenaustauschmembran-Brennstoffzelle (PEMFC), ist der Elektrolyt eine feste Protonen leitende Polymermembran, üblicherweise auf Basis von Perfluorsulfonsäure-Materialien. Diese Elektrolyten müssen während des Betriebs in einer hydratisierten Form gehalten werden, um einen Verlust an Ionenleitung durch den Elektrolyten zu verhindern; dadurch ist die Betriebstemperatur der PEMFC auf einen Wert zwischen 70 und 120°C begrenzt, je nach dem Betriebsdruck. Die PEMFC liefert jedoch einen viel höheren Energiedichte-Output als die anderen Brennstoffzellen-Typen und sie kann bei viel niedrigeren Temperaturen wirksam arbeiten. Deswegen ist vorgesehen, dass die PEMFC eingesetzt wird bei der Fahrzeug-Energieerzeugung und bei kleinen Haushaltsenergie-Erzeugungsanwendungen. Insbesondere die in Bereichen der USA erlassenen Null-Emissions-Vorschriften für Fahrzeuge sind es, welche die Verwendung des Verbrennungsmotors in der Zukunft einschränken. Für diese Anwendungszwecke werden derzeit vorkommerzielle, mit PEMFC angetriebene Busse und mit PEMFC angetriebene Prototyp-Fahrzeuge vorgestellt.

[0003] Wegen der verhältnismäßig niedrigen Betriebstemperaturen dieser Systeme erfordern die Oxidations- und Reduktionsreaktionen die Verwendung von Katalysatoren, um mit vernünftigen Geschwindigkeiten fortzuschreiten. Katalysatoren, welche die Geschwindigkeiten von elektrochemischen Reaktionen fördern, wie z. B. die Sauerstoff Reduktion und die Wasserstoffoxidation in einer Brennstoffzelle, werden häufig als Elektrokatalysatoren bezeichnet. Edelmetalle, insbesondere Platin, haben sich als wirksamste und stabilste Elektrokatalysatoren für alle Niedertemperatur-Brennstoffzellen, die bei Temperaturen unterhalb 300°C betrieben werden, erwiesen. Der Platinelektrokatalysator wird in Form von sehr kleine Teilchen (~20–50 Å) mit einer großen spezifischen Oberfläche bereitgestellt, die häufig, jedoch nicht immer, auf größeren makroskopisch leitenden Kohlenstoff-Teilchen verteilt sind und von diesen getragen werden, um so die gewünschte Katalysator-Beladung zu ergeben. Elektrisch leitende Kohlenstoffe sind die bevorzugten Materialien als Katalysatoreenträger.

[0004] In der PEMFC ist die kombinierte Laminatstruktur, die aus der Membran und den beiden Elektroden gebildet wird, bekannt als Membran-Elektroden-Anordnung (MEA). Die MEA umfasst in der Regel mehrere Schichten, sie kann jedoch im Allgemeinen in ihrem Grundaufbau als eine solche angesehen werden, die fünf Schichten aufweist, die im Prinzip durch ihre Funktion definiert sind. Auf jeder Seite der Membran sind ein Anoden- und ein Kathoden-Elektrokatalysator vorgesehen, um die Geschwindigkeiten der gewünschten Elektrodenreaktionen zu erhöhen. Im Kontakt mit den den Elektrokatalysator enthaltenden Schichten sind auf der Oberfläche, die derjenigen gegenüberliegt, die mit der Membran in Kontakt steht, die Anoden und Kathoden-Gasdiffusions-Substratschichten vorgesehen. Das Anoden-Gasdiffusionssubstrat hat einen solchen Aufbau, dass es porös ist und das Eindringen des Reaktanten Wasserstoff oder Methanol aus der Oberfläche des Substrats, die der Reaktanten-Brennstoffzufuhr ausgesetzt ist, und danach die Diffusion durch die Dicke des Substrats bis zu der Schicht erlaubt, die den Elektrokatalysator enthält, in der Regel eine solche auf Platinmetallbasis, um die elektrochemische Oxidation von Wasserstoff oder Methanol zu maximieren. Die Anodenelektrokatalysatorschicht ist auch so aufgebaut, dass sie eine gewisse Menge an Protonen leitendem Elektrolyten umfasst, der im Kontakt steht mit den gleichen Elektrokatalysator-Reaktionsstellen. Bei sauren Elektrolyt-Typen besteht das Produkt der Anoden-Reaktion aus Protonen und diese können dann auf wirksame Weise von den Anoden-Reaktionsstellen durch den Elektrolyten zu den Kathodenschichten transportiert werden. Das Kathodengasdiffusionssubstrat ist auch so aufgebaut, dass es porös ist und den Eintritt von Sauerstoff oder Luft in das Substrat und die Diffusion durch die Elektrokatalysatorschicht-Reaktionsstellen hindurch erlaubt. Der Kathoden-Elektrokatalysator kombiniert die Protonen mit Sauerstoff zur Bildung von Wasser. Das Produkt Wasser muss dann aus der Kathodenstruktur herausdiffundieren. Die Struktur der Kathode muss so sein, dass sie die wirksame Entfernung des Produktes Wasser ermöglicht. Wenn sich Wasser in der Kathode anreichert,

wird es schwieriger für den Reaktanten Sauerstoff, zu den Reaktionsstellen zu diffundieren, und auf diese Weise nimmt die Leistung der Brennstoffzelle ab. Im Falle der mit Methanol betriebenen PEMFCs ist zusätzliches Wasser vorhanden als Folge des in dem Methanol enthaltenen Wassers, das durch die Membran transportiert werden kann von der Anode zu der Kathodenseite. Die erhöhte Wassermenge an der Kathode erfordert deren Entfernung. Es ist aber auch der Fall bei Protonenaustausch-Membranelektrolyten, dass dann, wenn zu viel Wasser aus der Kathodenstruktur entfernt wird, die Membran austrocknen kann und die Leistung der Brennstoffzelle ebenfalls abnimmt.

[0005] Eine vollständige MEA kann nach mehreren Methoden hergestellt werden. Die Elektrokatalysatorschichten können an eine Oberfläche der Gasdiffusionssubstrate gebunden sein, um Gas zu bilden, was als Gasdiffusionselektrode bekannt ist. Die MEA wird dann gebildet durch Kombinieren von zwei Gasdiffusionselektroden mit der festen Protonen leitenden Polymermembran. Alternativ kann die MEA gebildet werden aus zwei porösen Gasdiffusionssubstraten und einer festen Protonen leitenden Polymermembran, die auf beiden Seiten katalysiert ist; oder die MEA kann auch hergestellt werden aus einer Gasdiffusionselektrode und einem Gasdiffusionssubstrat und einem Protonen leitenden Polymer, das auf der Seite, die dem Gasdiffusionssubstrat gegenüberliegt, katalysiert ist.

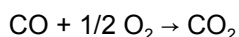
[0006] Gasdiffusionssubstrate oder -elektroden werden in vielen verschiedenen elektrochemischen Vorrichtungen neben den Brennstoffzellen verwendet, wie z. B. in Metall-Luft-Batterien, elektrochemischen Gassensoren und elektrochemischen Reaktoren für die Elektrosynthese von nützlichen chemischen Verbindungen.

[0007] Bei den meisten praktischen Brennstoffzellen-Systemen wird der Wasserstoff-Brennstoff erzeugt durch Umwandlung eines Brennstoffs auf Kohlenwasserstoffbasis (wie z. B. Methan) oder eines Sauerstoff enthaltenden Kohlenwasserstoff-Brennstoffs (wie z. B. Methanol) in Wasserstoff in einem Verfahren, das als Reforming-Verfahren bekannt ist. Dieser Brennstoff, als Reformat bezeichnet, enthält (zusätzlich zu Wasserstoff) hohe Gehalte an Kohlendioxid (CO₂) von etwa 25% und geringe Mengen an Verunreinigungen, wie z. B. Kohlendioxid (CO), in der Regel in Gehalten von etwa 1%. Für Brennstoffzellen, die bei Temperaturen unter 200°C betrieben werden, und insbesondere für die PEMFC, die bei Temperatur von etwa 100 °C betrieben wird, ist es allgemein bekannt, dass CO, selbst in Mengen von 1 – bis 10 ppm, ein schweres Gift für die in den Elektroden vorhandenen Platinelektrokatalysatoren ist. Dies führt zu einer signifikanten Verminderung der Brennstoffzellen-Leistung, d. h. die Zellenspannung bei einer gegebenen Stromdichte nimmt ab. Dieser nachteilige Effekt ist noch ausgeprägter in PEMFCs, die bei niedrigeren Temperaturen betrieben werden.

[0008] Es wurden bereits verschiedene Methoden angewendet, um eine Vergiftung der Anode durch CO zu verringern. Beispielsweise wurde die Reformer-Technologie umgestaltet, sodass sie einen zusätzlichen katalytischen Reaktor umfasst, der bekannt ist als bevorzugter oder selektiver Oxidationsreaktor. Dies erfordert die Einleitung von Luft oder Sauerstoff in den Wasserstoff enthaltenden Reaktantengasstrom, bevor dieser über einen selektiven Oxidationskatalysator geleitet wird, um das CO zu CO₂ zu oxidieren. Dadurch können die CO-Gehalte von 1 bis 2 bis herunter auf unter 100 ppm verringert werden. Aber auch noch bei diesen Gehalten wird der Anoden-Elektrokatalysator in der PEMFC noch vergiftet.

[0009] Eine weitere Methode, um die CO-Vergiftung zu verringern, besteht darin, einen Elektrokatalysator zu verwenden, der selbst einen hohen Grad an CO-Toleranz aufweist, wie z. B. Pt/Ru, wie von Niedrach et al in "Electrochem. Technol.", 5, 318, (1967), beschrieben. Aber auch hier ist es nicht möglich, die volle Leistung zu erzielen, die bei Verwendung von reinem Wasserstoff, d. h. in Abwesenheit von CO in dem Brennstoffstrom, beobachtet wird, bei der dieses Verfahren in Isolation durchgeführt wird.

[0010] Es wurde auch bereits gefunden, dass eine Vergiftung des Elektrokatalysators durch CO bei Gehalten von 1 bis 100 ppm vermindert werden kann durch die Verwendung eines Sauerstoff- oder Lufteinlassstromes (bleed) direkt in den Anodengasstrom unmittelbar bevor dieser in die Anodenkammer der Brennstoffzelle selbst eintritt. Dies wird beschrieben von Gottesfeld und Pafford in "J. Electrochem. Soc.", 135, 2651 ff. (1988). Es wird angenommen, dass diese Technik die Wirkung hat, restliches CO in dem Brennstoff zu CO₂ zu oxidieren, wobei die Reaktion durch die in der Anode vorhandenen Elektrokatalysator-Stellen katalysiert wird:



[0011] Diese Methode ergibt eine Brennstoffzellen-Leistung, die viel näher bei der Leistung ist, die festzustellen ist, wenn kein CO in dem Brennstoffstrom vorhanden ist.

[0012] Eine verbesserte Struktur in Kombination mit der Verwendung eines Lufteinlasses besteht darin, dem Substrat einen zweiten Katalysator (einen "Gasphasen-Katalysator") zuzusetzen, der CO in Gegenwart von Wasserstoff oxidiert, wie beispielsweise in EP-A-0 736 921 beschrieben. Die Verwendung des zusätzlichen Gasphasen-Katalysators verleiht der Elektrode eine verbesserte Leistung gegenüber der entsprechenden Elektrode ohne einen Gasphasen-Katalysator. Wenn jedoch das Gasphasen-Katalysator auf elektrisch leitenden Kohlenstoff als Träger aufgebracht ist, wie in EP-A-O 736 921 beschrieben, ist es möglicherweise nicht möglich, den Gasphasen-Katalysator gegenüber dem Gesamt-Elektrodenpotential zu isolieren. Die Anwesenheit von Sauerstoff auf den Gasphasen-Katalysator-Teilchen induziert das Gasphasen-Katalysatorpotential da-

zu, mehr oxierend zu sein, d. h. zu einem höheren Potential. Die gesamte Elektrode könnte dann ein gemischtes Zellenpotential aufweisen, das höher ist als das Wasserstoff-Oxidationspotential, was zu einem Verlust an Elektroden-Wirkungsgrad führt. En entsprechender Weise kann die Elektronenleitfähigkeit auch zu einem Pinning des Potentials des selektiven Oxidationskatalysators zu dem niedrigen Potential der Anode führen, das nahe bei dem Wasserstoff-Oxidationspotential liegt.

[0013] Dadurch wird die Fähigkeit des selektiven Oxidationskatalysators, CO auch in Gegenwart von Sauerstoff zu oxidieren, beeinflusst.

[0014] Die Verwendung eines Gasphasen-Katalysators erfordert noch die Anwesenheit eines Luftablasses und es bestehen Bedenken darüber, ob die Langzeit-Zellenleistung aufrechterhalten werden kann, wenn dieses Verfahren angewendet wird. Dies ist insbesondere der Fall, wenn hohe Werte an Lufteinlass, entsprechend 4% und mehr des gesamten Reformatbrennstoff-Volumens erforderlich sind.

[0015] Ziel der vorliegenden Erfindung ist es, ein elektrisch leitendes Gasdiffusionssubstrat und eine Elektrode zur Verfügung zu stellen, die in der Lage sind, oxidierbare Verunreinigungen aus einem Gasstrom zu entfernen, in dem das Gasphasen-Katalysator nicht an der elektrochemischen Reaktion teilnehmen kann. Dies erlaubt eine optimale Leistung sowohl für den Gasphasen-Katalysator als auch für den Elektrokatalysator in der Elektrode, weil die Katalysatorpotentiale dann unabhängig voneinander sind. Auf diese Weise ist entweder ein niedrigeres Niveau an Luft-Einlass erforderlich, um die gleiche Leistung zu ergeben, oder es ist erforderlich, konventionelle Lufteinlass-Mengen anzuwenden, wobei eine höhere Leistung erhalten wird.

[0016] Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist daher ein elektrisch leitendes Gasdiffusionssubstrat, das eine elektrisch leitende poröse Struktur und eine erste katalytische Komponente umfasst, das dadurch gekennzeichnet ist, dass die erste katalytische Komponente einen ersten Katalysator umfasst, der auf einen elektrisch nicht leitenden Träger aufgebracht ist.

[0017] Die elektrisch leitende poröse Struktur kann ein gewebtes oder nicht-gewebtes (Vliesstoff)-Fasermaterial sein. Beispielsweise kann die poröse Struktur ein steifes Kohlefaser-Papier, beispielsweise ein solches der TGP-Reihe der Firma Toray Industries; ein gewebetes Kohlenstofftuch, wie z. B. PWB-3, hergestellt von der Firma Zoltek; oder eine nicht-gewebte (Vliesstoff)-Kohlefaserstruktur, wie z. B. Optimat 203 der Firma Technical Fibre Products, sein. Alternativ kann die poröse Struktur aus einem Polymer hergestellt sein, beispielsweise einem expandierten Polymermaschengitter, wie in WO 98/27606 beschrieben. Alternativ kann die poröse Struktur ein Metallmaschengitter sein, wie z. B. aus Nickel oder Stahl. Die elektrische Leitfähigkeit der porösen Struktur kann durch Zugabe eines Füllstoff-Materials verbessert werden. Zweckmäßig umfasst das Füllmaterial einen teilchenförmigen Kohlenstoff und ein Polymer, wobei der Kohlenstoff zweckmäßig in Form eines Pulvers vorliegt. Das Kohlenstoff-Pulver kann irgendeines der Materialien sein, die allgemein als Ruß bezeichnet werden, wie z. B. Acetylenruß, Ofenruß, Pulver auf Pechkoks-Basis und graphitierte Versionen dieser Materialien. Zweckmäßig können auch sowohl natürliche als synthetische Graphite bei dieser Anwendung verwendet werden. Diese Materialien können entweder einzeln oder in Kombination verwendet werden. Der teilchenförmige Kohlenstoff oder die teilchenförmigen Kohlenstoffe in dem Füllstoff werden durch ein oder mehr Polymere zusammengehalten. die verwendeten polymeren Materialien tragen zu den wesentlichen Elektrodenstruktur-Eigenschaften, wie z. B. der Porengrößenverteilung, dem hydrophoben/hydrophilen Gleichgewicht und der physikalischen Festigkeit der Gasdiffusionsschicht bei. Zu Beispielen für diese Polymeren gehören Polytetrafluorethylen (PTFE), fluoriertes Ethylen-Propylen (FEP), Polyvinylidendifluorid (PVDF), Viton A, Polyethylen, Polypropylen, Ethylen-Propylen. Das bevorzugte End-Polymer ist PTFE oder FEP. Das Füllstoffmaterial ist zweckmäßig in die poröse Struktur eingebettet.

[0018] Der erste Katalysator ist zweckmäßig ein Gasphasen-Katalysator, der dazu bestimmt ist, verunreinigende Gase in dem Brennstoff oder in den Oxidans-Beschickungsströmen zu entfernen, wie z. B. Kohlenmonoxid in dem Wasserstoff-Brennstoff, wenn dieser aus einem Reformer stammt. Zweckmäßig kann der erste Katalysator ein Edelmetall, beispielsweise Platin, Palladium, Ruthenium, Rhodium oder Gold, oder ein Nichtedelmetall, beispielsweise Chrom, Molybdän, Nickel oder Mangan, oder eine Kombination aus einem oder mehreren Edelmetallen und/oder Nichtedelmetallen sein. Vorzugsweise ist der erste Katalysator ein Edelmetall, wie z. B. Rhodium. Der erste Katalysator ist auf einen elektrisch nicht leitenden Träger aufgebracht, der zweckmäßig ein oxidischer Träger ist, wie z. B. Aluminiumoxid, Siliciumdioxid, Cerdioxid, Zirkoniumdioxid, ein Oxid von Eisen, z. B. Fe_2O_3 , ein Manganoxid, z. B. MnO_2 , oder Titandioxid. Der Träger ist vorzugsweise Cerdioxid, Eisenoxid, Titandioxid oder Mangandioxid, wenn der Katalysator Gold ist. Vorzugsweise ist der Träger Aluminiumoxid oder Siliciumdioxid.

[0019] Die erste katalytische Komponente kann entweder in die poröse Struktur eingebettet sein oder sie kann auf die poröse Struktur in Form einer Oberflächenschicht aufgebracht sein. Wenn sie auf die poröse Struktur in Form einer Oberflächenschicht aufgebracht ist, wird die erste katalytische Komponente zweckmäßig in Form einer Mischung mit elektrisch leitenden Teilchen, wie z. B. Kohlenstoff-Teilchen, wie Ruß, aufgebracht. Wenn die erste katalytische Komponente in die poröse Struktur eingebettet ist, kann die erste katalytische Komponente gegebenenfalls mit elektrisch leitenden Teilchen gemischt sein.

[0020] Das elektrisch leitende Gasdiffusionssubstrat der Endung kann hergestellt werden durch Verwendung

einer vorher hergestellten porösen Struktur mit oder ohne Zugabe eines Füllmaterials und anschließendes Einfüllen der ersten katalytischen Komponente oder Aufbringen der ersten katalytischen Komponente in Form einer Oberflächenschicht. Wenn die erste katalytische Komponente in die poröse Struktur eingebettet ist, ist die überwiegende Menge der katalytischen Komponente in die Struktur der porösen Struktur hineingepresst, obgleich auch eine geringe Menge auf der Oberfläche bleiben kann. Die erste katalytische Komponente kann unter Anwendung konventioneller Verfahren des Standes der Technik, beispielsweise durch Filtration, durch Pulvervakuumabscheidung, durch Sprühabscheidung, durch Elektroabscheidung, durch Extrusion, durch Aufdrucken, durch Aufwalzen, durch ein K-Stab- oder Rakelbeschichtungs-Verfahren oder durch Dünnfilmgießen in die poröse Struktur eingebettet werden. Wenn die erste katalytische Komponente auf die Oberfläche der elektrisch leitenden porösen Struktur aufgebracht wird, gegebenenfalls im Gemisch mit elektrisch leitenden Teilchen, kann auch das durchgeführt werden unter Anwendung konventioneller Verfahren des Stand der Technik, beispielsweise durch Filtration, Pulvervakuumabscheidung, Sprühabscheidung, Elektroabscheidung, Extrusion, Aufdrucken, Aufwalzen, mit einem K-Stab- oder Rakel-Beschichtungsverfahren oder durch Dünnfilmgießen.

[0021] Alternativ kann im Falle der Verwendung einer Vliesstoff-Faserstruktur das Gasdiffusionssubstrat in einem einstufigen Verfahren hergestellt werden durch Anwendung einer kontinuierlichen Herstellungstechnik, beispielsweise durch Papier-Herstellung, Extrusion oder Pultrusion.

[0022] Gemäß einem zweiten Aspekt betrifft die vorliegende Erfindung eine Gasdiffusionselektrode, die ein elektrisch leitendes Gasdiffusionssubstrat, wie vorstehend definiert, und eine zweite katalytische Komponente umfasst.

[0023] Vorzugsweise umfasst die zweite katalytische Komponente einen Elektrokatalysator, der die elektrochemische Reaktion erleichtert, und sie kann beispielsweise ein Edelmetall oder ein Übergangsmetall als Metall oder Metalloxid, entweder ohne Träger oder aufgebracht auf einen Träger in einer dispergierten Form auf einem Kohlenstoff-Träger; ein organischer Komplex in Form eines feinteiligen Pulvers mit großer spezifischer Oberfläche oder in Form einer Faser oder eine Kombination dieser Optionen sein. Am zweckmäßigsten ist die zweite katalytische Komponente eine Platin/Ruthenium-Legierung, die auf Ruß als Träger aufgebracht ist, oder Platin, das auf Ruß als Träger aufgebracht ist.

[0024] Wenn sie als Gasdiffusionselektrode funktioniert, ist die erste katalytische Komponente nicht in der Lage, an der elektrochemischen Reaktion teilzunehmen, da der erste Katalysator auf einen elektrisch nicht leitenden Träger aufgebracht ist, und auf diese Weise wird kein gemischtes Zellenpotential erhalten.

[0025] Die erfindungsgemäße Elektrode kann entweder als Anode oder als Kathode verwendet werden; zweckmäßig wird sie als Anode verwendet und die erste katalytische Komponente wird ausgewählt, um das CO aus einer unreinen Wasserstoff-Beschickung zu entfernen. Wenn sie als Kathode verwendet wird, wird die erste katalytische Komponente ausgewählt, um oxidierbare Verunreinigungen zu entfernen, seien sie nun in der Luft enthalten oder in nicht umgesetzten Brennstoffen, welche über die Anode geführt werden.

[0026] Die zweite katalytische Komponente kann entweder in Form einer getrennten Schicht auf das Gasdiffusionssubstrat aufgebracht werden, wobei die erste katalytische Komponente in die poröse Struktur eingebettet oder in Form einer Oberflächenschicht aufgebracht worden ist. Alternativ kann die zweite katalytische Komponente in Form einer Oberflächenschicht im Gemisch mit der ersten katalytischen Komponente auf die poröse Struktur aufgebracht werden. Wenn die erste und die zweite katalytische Komponente vor dem Aufbringen auf das poröse Substrat miteinander gemischt werden, kann eine zusätzliche elektrisch leitende Substanz in der gemischten Schicht enthalten sein oder nicht, da diese Eigenschaft durch die zweite katalytische Komponente zur Verfügung gestellt wird.

[0027] Die zweite katalytische Komponente kann, unabhängig davon, ob sie getrennt oder im Gemisch mit der ersten katalytischen Komponente aufgebracht wird, auf das Gasdiffusionssubstrat oder die poröse Struktur aufgebracht werden unter Anwendung konventioneller Verfahren des Standes der Technik, beispielsweise durch Filtrations-, Pulvervakuumabscheidungs-, Sprühabscheidungs-, Elektroabscheidungs-, Extrusions-, Druck-, Walz-, K-Stabbeschichtungs-, Rakel-Beschichtungsverfahren oder durch Dünnfilmgießen.

[0028] Gemäß einem dritten Aspekt betrifft die vorliegende Erfindung eine Membran-Elektroden-Anordnung (MEA), die umfasst eine Gasdiffusionselektrode der Erfindung, wie weiter oben definiert, und eine zweite Gasdiffusionselektrode, die eine Elektrode der Erfindung sein kann oder nicht sein kann, und eine feste Polymermembran, wie z. B. Nafion[®]. Alternativ betrifft die Erfindung eine Membran-Elektroden-Anordnung, die umfasst eine Gasdiffusionselektrode der Erfindung, wie weiter oben definiert, ein Gasdiffusionssubstrat, das ein Substrat der Erfindung sein kann oder nicht sein kann, und eine feste Polymermembran, wie z. B. Nafion[®], wobei eine Elektrokatalysatorschicht auf die Seite der Membran aufgebracht ist, die dem Gasdiffusionssubstrat gegenüberliegt. Alternativ betrifft die Erfindung eine Membran-Elektroden-Anordnung, die umfasst ein Gasdiffusionssubstrat der Erfindung, wie weiter oben definiert, eine Gasdiffusionselektrode, die eine erfindungsgemäße Elektrode sein kann oder nicht, und eine feste Polymermembran, wie z. B. Nafion[®], in der eine Elektrokatalysatorschicht auf die Seite der Membran aufgebracht ist, die dem Gasdiffusionssubstrat gegenüberliegt. Alternativ betrifft die Erfindung eine Membran-Elektroden-Anordnung, die umfasst ein Gasdiffusionssubstrat der

Erfindung, wie es weiter oben definiert ist, und ein zweites Gasdiffusionssubstrat, welches ein erfindungsgemäßes Substrat sein kann oder nicht, und eine feste Polymermembran, wie z. B. Nafion[®], worin eine Elektrokatalysatorschicht auf beide Seiten der festen Polymermembran aufgebracht ist.

[0029] Gemäß einem noch weiteren Aspekt betrifft die Erfindung eine Brennstoffzelle, die ein erfindungsgemäßes Gasdiffusionssubstrat umfasst. Gemäß einem weiteren Aspekt betrifft die Erfindung eine Brennstoffzelle, die eine erfindungsgemäße Gasdiffusionselektrode umfasst. Nach einem weiteren Aspekt betrifft die Erfindung eine Brennstoffzelle, die eine erfindungsgemäße Membran-Elektroden-Anordnung umfasst.

[0030] Die Erfindung wird durch die folgenden Beispiele näher beschrieben.

Vergleichsbeispiel 1 – Pt/Shawinigan-Kohlenstoff

[0031] Eine Gasphasen-selektive Oxidations-Katalysatorschicht wurde wie in Beispiel 1 von EP-A-O 736 921 beschrieben hergestellt aus einem Katalysator mit 20 Gew.-% Pt auf Shawinigan-Acetylenruß als Träger, bezogen von der Firma Johnson Matthey Inc, West Deptford, NJ, USA, zur Erzielung einer Metallbeladung von 0,19 mg Pt/cm².

Vergleichsbeispiel 2 – Pt/Shawinigan-Kohlenstoff

[0032] Eine Gasphasen-selektive Oxidations-Katalysatorschicht wurde wie in dem Vergleichsbeispiel 1 beschrieben hergestellt aus einem Katalysator mit 20 Gew.-% Pt auf Shawinigan-Acetylenruß als Träger mit einer Metallbeladung von 0,33 mg PU/cm².

Beispiel 1 – Rh/Alumina 524

[0033] Eine Gasphasen-selektive Oxidations-Katalysatorschicht wurde hergestellt unter Verwendung eines Katalysators mit 5 Gew.-% Rh, aufgebracht auf einen Aluminiumoxid-Katalysator, der erhalten wurde von der Firma Johnson Matthey Alfa (Typ 524 Alumina, nominelle spezifische Oberflächengröße 141 m²/g). Eine PTFE enthaltende Tinte (35 Gew.-% Feststoffe, bezogen auf das Katalysator-Gewicht) wurde hergestellt aus dem Rhodium-Katalysator unter Anwendung eines Verfahrens ähnlich demjenigen, wie es in EP-A-O 736 921 beschrieben ist. Eine Gasphasen-selektive Oxidationsschicht aus der Rhodiumtinte wurden auf eine Seite eines vorteflonierten Toray TPG90 Papiers aufgebracht zur Erzielung einer Rh-Beladung von 0,12 mg/cm².

Beispiel 2 – Rh/Alumina 526

[0034] Eine Gasphasen-selektive Oxidations-Katalysatorschicht wurde wie im Beispiel 1 beschrieben hergestellt unter Verwendung eines Katalysators mit 5% Rh auf Aluminiumoxid, erhaltenen von der Firma Johnson Matthey Alfa (Typ 526 Alumina, nominelle spezifische Oberflächengröße 150 m²/g) zur Erzielung einer Rh-Beladung von 0,1 mg/cm².

Beispiel 3 – Rh/Alumina 526

[0035] Eine Gasphasen-selektive Oxidations-Katalysatorschicht wurde wie in Beispiel 1 beschrieben hergestellt unter Verwendung eines Katalysators mit 5% Rh auf Aluminiumoxid, erhaltenen von der Firma Johnson Matthey Alfa (Typ 526, nominelle spezifische Oberflächengröße 150 m²/g) zur Erzielung einer Rh-Beladung von 0,2 mg/cm².

Beispiel 4 – Rh/Alumina SCF-140

[0036] Eine Katalysatorprobe mit der nominellen Zusammensetzung 5% Rh auf SCF – 140 Alumina (erhalten von der Firma Condea Chemie GmbH, Hamburg) wurde hergestellt durch Ausfällung. SCF 140 Alumina (14 g) wurde in entmineralisiertem Wasser (150 cm³) aufgeschlämmt und der pH-Wert wurde durch Zugabe einer wässrigen Ammoniak-Lösung auf 7,5 eingestellt. Die Aufschlammung wurde gerührt und auf 80°C erhitzt. Eine Rhodiumnitrat-Lösung (5 g, Johnson Matthey Alfa, 14,2 Gew.-% Rh) wurde durch Zugabe von Wasser auf 10 cm³ verdünnt und zu der Aufschlammung zugetropft und der pH-Wert wurde während der Zugabe zwischen 7 und 8 gehalten durch periodische Zugabe von wässrigem Ammoniak. Der Katalysator wurde 2 h lang an der Luft bei 100°C getrocknet und in einem 10% H₂/N₂-Strom 2 h bei 250°C reduziert. Eine Gasphasen-selektive Oxidationsschicht wurde aus dem resultierenden Katalysator wie in Beispiel 1 beschrieben hergestellt zur Erzielung einer Rh-Beladung von 0,2 mg/cm².

Beispiel 5 – Rh/Siliciumdioxid

[0037] Eine Gasphasen-selektive Oxidationsschicht wurde wie in Beispiel 1 beschrieben hergestellt unter Verwendung eines Katalysators mit 5% Rh auf Siliciumdioxid-Pulver als Träger, erhalten von der Firma Johnson Matthey Alfa, zur Erzielung einer Rh-Beladung von 0,09 mg cm².

Ex-situ-Probenbewertung

[0038] Die Gasphasen-selektiven Oxidationsschichten der Vergleichsbeispiele 1 und 2 und der Beispiele 1 bis 5 wurden getestet in Bezug auf die Entfernung von CO aus einem H₂-reichen Gasstrom unter Zugabe eines Luftstroms in einer Versuchsanordnung, die ähnlich derjenigen einer Brennstoffzelle war. Dies wird als ex situ-Bewertung bezeichnet. Die selektiven Oxidationsschichten wurden zu kleinen MEAs (6,45 cm²) verarbeitet unter Verwendung eines blanken Stückes Toray TGP90 als "Kathode" und entweder eines Stückes Nafion 115 oder eines Stückes eines 0,1 mm dicken Fotokopierer-Transparentfilms als Membran. Die MEAs wurden in einer kleinen Brennstoffzelle getestet, wobei die selektive Oxidationselektrode als Anode verwendet wurde. Ein angefeuchteter Brennstoffstrom aus 100 ppm CO in H₂ wurde als Gasstrom von 0,2 SLM bei einem Druck von 30 psi (1,2 at) verwendet. Als "Kathodenstrom" wurde angefeuchteter N₂ bei entsprechenden Strömungsraten und -drücken verwendet. Die Wirksamkeit der selektiven Oxidationselektrode wurde bewertet durch Einleiten unterschiedlicher Einlass- luft-Ströme in den Brennstoffstrom und Überwachung des CO-Gehaltes in dem Output-Gasstrom unter Verwendung eines low flow-CO-Analysators Signal 2000. Es wurde keine elektrische Spannung an die Elektroden angelegt, die Testanordnung imitierte aber im übrigen die Bedingungen in Bezug auf Temperatur, Feuchtigkeit und Strömungsraten, die innerhalb einer Brennstoffzelle herrschen.

[0039] Die Tabelle 1 zeigt die CO-Gehalte, die in dem Output-Gasstrom gefunden wurden, wenn unterschiedliche Mengen an Einlassluft verwendet wurden, wobei in jedem Falle die Ablesungen nach 30 min im Gleichgewichtszustand vorgenommen wurden.

Tabelle 1

Beispiel	Katalysator	Metallbeladung (mg/cm ²)	CO-Gehalt nach 30 min im Gleichgewichtszustand/ppm		
			1 % Lufteinlass	2 % Lufteinlass	5 % Lufteinlass
Beispiel 1	5 % Rh/Alumina 524	0,12	12	6	6
Beispiel 2	5 % Rh/Alumina 526	0,1	72	25	2
Beispiel 3	5 % Rh/Alumina 526	0,2	40	11	2
Beispiel 4	5 % Rh/SCF-140 Alumina	0,22	10	7	6
Beispiel 5	5 % Rh/Siliciumdioxid	0,2	75	30	12
Vergleichs-Bsp. 1	20 % Pt/Shawinigan-Kohlenstoff	0,19	83	74	4
Vergleichs-Bsp. 2	20 % Pt/Shawinigan-Kohlenstoff	0,33	75	12	4

[0040] Alle Katalysatoren auf nicht leitenden Trägern zeigten eine verbesserte Antwort auf einen Lufteinlassstrom gegenüber dem geträgerten Pt/Kohlenstoff-Katalysator bei äquivalenten oder niedrigeren Metallbeladungen. Dieser ex situ-Test zeigte Beispiel 1 als den vielversprechendsten Kandidaten für den Brennstoffzellen-Test. Deshalb wurde eine Brennstoffzellen-Anode unter Verwendung dieser Gasphasen-selektiven Oxidationsschicht hergestellt und in Bezug auf die Brennstoffzellen-Leistung wie nachstehend beschrieben getestet.

Vergleichsbeispiel 3 – Pt(Pt/Ru)

[0041] Eine Brennstoffzellen-Anode mit einer aktiven geometrischen Fläche von 240 cm² wurde wie in Beispiel 1 von EP-A-O 736 921 beschrieben hergestellt mit einer Gasphasen-Katalysatorschicht, die aus einem Katalysator mit 20 Gew.-% Pt auf Shawinigan-Kohlenstoff als Träger, wie im Vergleichsbeispiel 1 beschrieben, hergestellt wurde zur Erzielung einer Platin-Beladung von 0,2 mg Pt/cm², und es wurden ein Platin/Ruthenium-Elektrokatalysator hergestellt mit Metallbeladungen von 0,27 mg Pt/cm² und 0,14 mg Ru/cm².

[0042] Eine Brennstoffzellen-Anode mit einer aktiven geometrischen Fläche von 240 cm^2 wurde wie in Beispiel 1 von EP-A-O 736 921 beschrieben hergestellt mit einer Gasphasen-Katalysatorschicht, hergestellt aus einem Katalysator mit 5 Gew.-% Rh, aufgebracht auf Alumina 524 als Träger, wie in Beispiel 1 beschrieben. Eine Schicht aus der Rhodium enthaltenden Katalysator-Tinte wurde auf eine Seite eines vorteflonierten Toray TPG90 Papiers aufgebracht zur Erzielung einer Rh-Beladung von $0,12\text{ mg/cm}^2$, sodass die Rhodiumtinte innerhalb des Toray Papiers eingebettet war, sodass eine Elektronenleitung durch das Substrat erfolgen konnte. Die Elektrokatalysator-Tinte wurde hergestellt unter Verwendung eines PtRu-Legierungs-Katalysators bei nominellen Beladungen von 20 Gew.-% Pt und 10 Gew.-% Ru auf einem Träger aus Cabot Vulcan XC72R-Kohlenstoff nach einem ähnlichen Verfahren wie demjenigen, das im Vergleichsbeispiel 3 beschrieben worden ist. Die Elektrokatalysator-Tinte wurde auf die andere Seite des Toray-Papier-Substrats mit einer Beladung von $0,29\text{ mg Pt/cm}^2$ und $0,15\text{ mg Ru/cm}^2$ aufgebracht.

Brennstoffzellen-Bewertung

[0043] Aus den Anoden, die im Vergleichsbeispiel 3 und im Beispiel 6 näher beschrieben wurden, wurden zwei Membranelektroden-Anordnungen hergestellt unter Verwendung von Nafion 115-Membranen und konventioneller Kathoden mit nominellen Pt-Beladungen von $0,75\text{ mg Pt/cm}^2$. Die MEA wurde hergestellt durch Warmpressen der Membran zwischen der Anode und der Kathode. Dann wurden Proben in Einzelzellen über Nacht mit reinem Wasserstoff und Luft als Brennstoff bzw. Oxidationsmittel konditioniert. Dann wurde die Leistung mit einem Brennstoffstrom aus 100 ppm CO in Wasserstoff beurteilt. Die Fig. 1 und 2 zeigen die Leistungsdaten für die MEAs des Beispiels 6 bzw. des Vergleichsbeispiels 3. Am Anfang wurde die Leistung mit einem Wasserstoff und Luft (an der Kathode) aufgezeichnet. Nach mehreren Minuten wurde der Anodengasstrom umgeschaltet auf 100 ppm CO in Wasserstoff, was zu einem Abfall der Zellenspannung um etwa 220 mV im Beispiel 6 und von 200 mV im Vergleichsbeispiel 3 führte. Nachdem die Leistung sich stabilisiert hatte, wurden Luftströme mit steigenden Werten, beginnend bei 1%, angewendet. Das Beispiel 6 zeigt eine langsame Erholung von dem Leistungsverlust, jedoch eine nahezu vollständige Erholung bei einem Luftstrom von 2%. Das Vergleichsbeispiel 3 zeigt noch eine Leistung, die um 80 mV niedriger ist als diejenige mit reinem Wasserstoff bei Luftstrom-Werten von bis zu 2%. Erst bei einem Luftstrom-Wert von 5% ist eine nahezu vollständige Erholung festzustellen.

[0044] Es wurde gezeigt, dass die Anwesenheit eines nicht-leitenden selektiven Oxidationskatalysators ein verbessertes Leistungsvermögen gegenüber einem konventionellen selektiven Oxidationskatalysator auf Pt-Basis mit Kohlenstoff als Träger aufweist, wenn der Betrieb in einer Brennstoffzelle mit einem Brennstoffstrom durchgeführt wird, der CO_2 in H_2 enthält und ein Luftstrom angewendet wird.

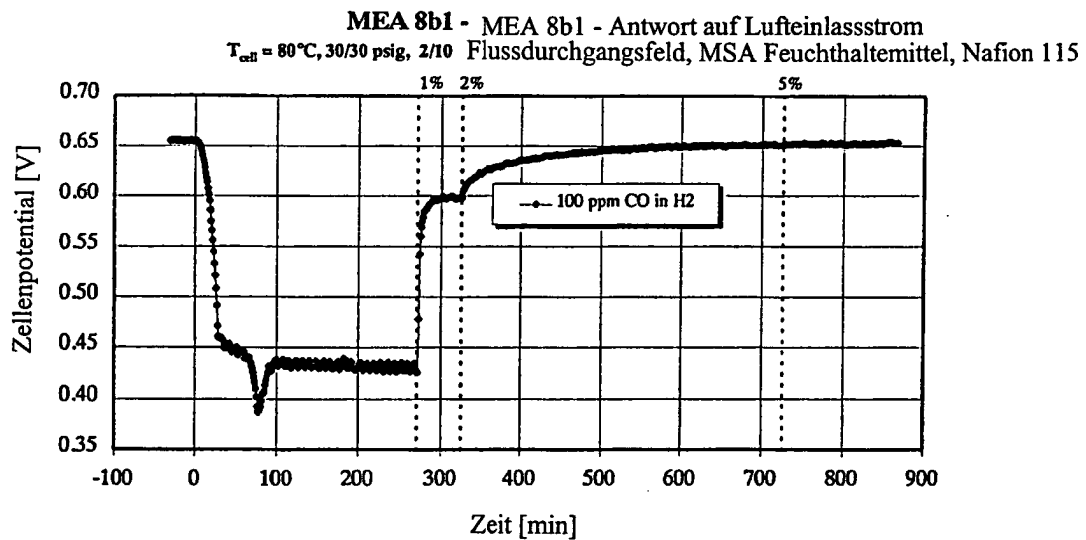
Patentansprüche

1. Elektrisch leitendes Gasdiffusionssubstrat, das eine elektrisch leitende poröse Struktur und eine erste katalytische Komponente umfasst, **dadurch gekennzeichnet**, dass die erste katalytische Komponente einen ersten Katalysator umfasst, der auf einen elektrisch nicht leitenden Träger aufgebracht ist.
2. Gasdiffusionssubstrat nach Anspruch 1, bei dem der erste Katalysator ein Gasphasen-Katalysator ist.
3. Gasdiffusionssubstrat nach Anspruch 1 oder 2, bei dem der erste Katalysator ein oder mehr Edelmetalle oder Nichtedelmetalle oder eine Kombination davon ist.
4. Gasdiffusionssubstrat nach einem der vorhergehenden Ansprüche, bei dem der erste Katalysator ein oder mehr Metalle, ausgewählt aus der Gruppe, die besteht aus Platin, Palladium, Ruthenium, Rhodium, Gold, Chrom, Molybdän, Nickel und Mangan, oder eine Kombination davon ist.
5. Gasdiffusionssubstrat nach einem der vorhergehenden Ansprüche, bei dem der elektrisch nicht leitende Träger ein oxidischer Träger ist.
6. Gasdiffusionssubstrat nach Anspruch 5, bei dem der oxidische Träger Aluminiumoxid, Siliciumdioxid, Cerdioxid, Zirkoniumdioxid, ein Eisenoxid, ein Manganoxid oder Titandioxid ist.
7. Gasdiffusionssubstrat nach einem der vorhergehenden Ansprüche, bei dem die poröse Struktur ein gewebtes oder nicht-gewebtes (Vliesstoff)-Fasermaterial ist.

8. Gasdiffusionssubstrat nach einem der Ansprüche 1 bis 6, bei dem die poröse Struktur aus einem Polymer hergestellt ist.
9. Gasdiffusionssubstrat nach einem der Ansprüche 1 bis 6, bei dem die poröse Struktur ein Metallnetz ist.
10. Gasdiffusionssubstrat nach einem der Ansprüche 7, 8 und 9, bei dem die poröse Struktur außerdem ein Füllstoffmaterial umfasst.
11. Gasdiffusionssubstrat nach einem der vorhergehenden Ansprüche, bei dem die erste katalytische Komponente in die poröse Struktur eingebettet ist.
12. Gasdiffusionssubstrat nach einem der Ansprüche 1 bis 10, bei dem die erste katalytische Komponente in Form einer Oberflächenschicht auf die poröse Struktur aufgebracht ist.
13. Gasdiffusionssubstrat nach Anspruch 12, bei dem die erste katalytische Komponente mit elektrisch leitenden Teilchen vermischt ist.
14. Verfahren zur Herstellung eines Gasdiffusionssubstrats nach einem der vorhergehenden Ansprüche, wobei das Verfahren umfasst das Füllen einer vorgeformten porösen Struktur mit der ersten katalytischen Komponente oder das Aufbringen der ersten katalytischen Komponente auf die Oberfläche einer vorgeformten porösen Struktur.
15. Gasdiffusionselektrode, die ein elektrisch leitendes Gasdiffusionssubstrat nach einem der Ansprüche 1 bis 13 und eine zweite katalytische Komponente umfasst.
16. Gasdiffusionselektrode nach Anspruch 15, in der die zweite katalytische Komponente einen Elektrokatalysator umfasst.
17. Gasdiffusionselektrode nach Anspruch 15 oder 16, in der die zweite katalytische Komponente ist ein Edelmetall oder ein Übergangsmetall als Metall oder Metalloxid ist, das entweder ohne Träger verwendet wird oder in einer dispergierten Form auf einen Kohlenstoff-Träger aufgebracht ist; ein Kohlenstoff oder ein organischer Komplex in Form eines feinteiligen Pulvers mit großer spezifischer Oberfläche oder einer Faser oder einer Kombination davon.
18. Gasdiffusionselektrode nach Anspruch 17, in der die zweite katalytische Komponente eine Platin/Ruthenium-Legierung, aufgebracht auf Ruß als Träger, oder Platin, aufgebracht auf Ruß als Träger, ist.
19. Membran-Elektroden-Anordnung, die eine Gasdiffusionselektrode nach einem der Ansprüche 15 bis 18, eine zweite Gasdiffusionselektrode und eine feste Polymermembran umfasst.
20. Membran-Elektroden-Anordnung, die eine Gasdiffusionselektrode nach einem der Ansprüche 15 bis 18, ein Gasdiffusionssubstrat und eine feste Polymermembran umfasst, wobei auf die Seite der Membran, die dem Gasdiffusionssubstrat gegenüberliegt, eine Elektrokatalysatorschicht aufgebracht ist.
21. Membran-Elektroden-Anordnung, die ein Gasdiffusionssubstrat nach einem der Ansprüche 1 bis 13, eine Gasdiffusionselektrode und eine feste Polymermembran umfasst, wobei auf die Seite der Membran, die dem Gasdiffusionssubstrat gegenüberliegt, eine Elektrokatalysatorschicht aufgebracht ist.
22. Membran-Elektroden-Anordnung, die ein Gasdiffusionssubstrat nach einem der Ansprüche 1 bis 13, ein zweites Gasdiffusionssubstrat und eine feste Polymermembran umfasst, wobei auf beide Seiten der festen Polymermembran eine Elektrokatalysatorschicht aufgebracht ist.
23. Brennstoffzelle, die ein Gasdiffusionssubstrat nach einem der Ansprüche 1 bis 13 umfasst.
24. Brennstoffzelle, die eine Gasdiffusionselektrode nach einem der Ansprüche 15 bis 18 umfasst.
25. Brennstoffzelle, die eine Membran-Elektroden-Anordnung nach einem der Ansprüche 19 bis 22 umfasst.

Es folgt ein Blatt Zeichnungen

Anhängende Zeichnungen

Figur 1**Figur 2**